(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Dezember 2013 (12.12.2013)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/182509 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C11D 3/06 (2006.01) *C11D 3/20* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/061354

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. Juni 2013 (03.06.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2012 209 507.1 6. Juni 2012 (06.06.2012) DE

(71) Anmelder: **HENKEL AG & CO. KGAA** [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: **MUSSMANN, Nina**; Am Kuhbusch 109, 47877 Willich (DE). **EITING, Thomas**; Im Besental 15, 40589 Düsseldorf (DE). **KROPF, Christian**; Zwirnerweg 57, 40724 Hilden (DE). **BENDA, Konstantin**; Kronprinzenstr. 131, 40217 Düsseldorf (DE). **BASTIGKEIT, Thorsten**; Gennebrecker Str. 248, 42279 Wuppertal (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)*

WO 2013/182509 A1

(54) **Title**: DISHWASHING DETERGENT

(54) **Bezeichnung** : GESCHIRRSPÜLMITTEL

(57) **Abstract**: The invention relates to a dishwashing detergent containing at least one cyclic compound with at least two carboxylate groups, and at least one phosphate compound, characterized by having very good cleaning properties, in particular on greasy stains, when machine dishwashing.

(57) **Zusammenfassung**: Geschirrspülmittel, die mindestens eine zyklische Verbindung mit mindestens zwei Carboxylat-Gruppen sowie mindestens eine Phosphat-Verbindung enthalten, zeigen sehr gute Reinigungseigenschaften beim maschinellen Geschirrspülen, insbesondere an fetthaltigen Anschmutzungen.

„Geschirrspülmittel“

Die vorliegende Anmeldung beschreibt Geschirrspülmittel, die vorzugsweise als Formkörper vorliegen, sowie maschinelle Geschirrspülverfahren unter Einsatz dieser Geschirrspülmittel sowie die Verwendung dieser Geschirrspülmittel zur Entfernung von Anschmutzungen beim maschinellen Geschirrspülen.

Geschirrspülmittel stehen dem Verbraucher in einer Vielzahl von Angebotsformen zur Verfügung. Neben den traditionellen flüssigen Handgeschirrspülmitteln haben mit der Verbreitung von Haushaltsgeschirrspülmaschinen insbesondere die maschinellen Geschirrspülmittel eine große Bedeutung erlangt. Heute gebräuchliche maschinelle Geschirrspülmittel enthalten in der Regel als Hauptgerüststoff Phosphate sowie weiterhin Phosphonate, die in den Mitteln zur Belagsinhibierung eingesetzt werden.

Ein gleichwertiges Mittel, das Phosphonat ersetzen könnte, ist dem Fachmann nicht bekannt. Eine Aufgabe der vorliegenden bestand daher darin, Geschirrspülmittel mit einer gleichwertigen Reinigungsleistung zur Verfügung zu stellen, die mit weniger oder ohne Phosphonat auskommen. Eine weitere Aufgabe bestand darin, Mittel mit einer gleichwertigen Sekundärleistung, insbesondere mit einer gleichwertigen Belagsinhibierung, zur Verfügung zu stellen. Hierbei sollten diese verbesserten Eigenschaften vorzugsweise auch bei Niedrigtemperatur-Reinigungsgängen, also in Reinigungsverfahren mit Spülflottentemperaturen von 50°C oder darunter, und/oder in kurz andauernden Reinigungsverfahren, insbesondere in Reinigungsverfahren mit einer Dauer von unter 60 Minuten, erzielt werden können.

Diese Aufgabe wurde durch Geschirrspülmittel gelöst, die mindestens eine zyklische Verbindung mit mindestens zwei Carboxylat-Gruppen sowie mindestens eine Phosphat-Verbindung enthalten.

Denn erfindungsgemäß wurde überraschenderweise festgestellt, dass die Reinigungsleistung von Geschirrspülmitteln, die eine Phosphat-Verbindung enthalten, durch den Zusatz von zyklischen Verbindungen, die mindestens zwei Carboxylat-Gruppen enthalten, gesteigert werden kann.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Geschirrspülmittel, die mindestens eine zyklische Verbindung mit mindestens zwei Carboxylat-Gruppen sowie mindestens eine Phosphat-Verbindung enthalten.

Bei dem Geschirrspülmittel handelt es sich hierbei vorzugsweise um ein festes Geschirrspülmittel. Unter einem „festen Geschirrspülmittel“ ist hierbei ein Geschirrspülmittel zu verstehen, das bei 25°C und einem Druck von 1 bar in festem Aggregatzustand vorliegt.

Das feste Geschirrspülmittel liegt in einer bevorzugten Ausführungsform in Gestalt eines Formkörpers, insbesondere eines Kompaktats, vor allem einer Tablette, vor.

Bei der zyklischen Verbindung, die mindestens zwei Carboxylat-Gruppen umfasst, kann es sich insbesondere um eine alizyklische, eine bizyklische oder eine gesättigte heterozyklische Verbindung handeln.

Bei der alizyklischen Verbindung handelt es sich vorzugsweise um Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan oder Cycloheptan, besonders bevorzugt um Cyclopropan, Cyclobutan oder Cyclopentan, ganz besonders bevorzugt um Cyclopentan.

Bei der gesättigten heterozyklischen Verbindung handelt es sich vorzugsweise um Tetrahydrofuran.

Bei der bizyklischen Verbindung handelt es sich vorzugsweise um Bicyclo[2.2.1]heptan oder Bicyclo[2.2.2]octan.

Die zyklische Verbindung umfasst mindestens zwei Carboxylat-Gruppen, vorzugsweise mindestens drei Carboxylat-Gruppen, insbesondere mindestens vier Carboxylat-Gruppen.

In einer erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die zyklische Verbindung vier Carboxylat-Gruppen.

Eine erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugte Verbindung ist das Cyclopentan-Tetracarboxylat.

Erfindungsgemäß umfasst der Begriff „Carboxylat“ neben der anionischen Form auch die hydrogenierte Form des Carboxylats, also die Carbonsäure-Gruppe. Des Weiteren werden unter dem Begriff „Carboxylat“ erfindungsgemäß auch Carbonsäureanhydrid-Gruppen verstanden. Die Ausbildung von Anhydrid-Gruppen kann hierbei insbesondere durch im Molekül benachbarte Carboxylat-Gruppen erfolgen.

Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, dass sich mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei, besonders bevorzugt mindestens vier Carboxylat-Gruppen auf derselben Seite der zyklischen Verbindung befinden, also in cis-Konfiguration angeordnet sind. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform befinden sich hierbei mindestens 75 %, vorzugsweise alle, Carboxylat-Gruppen auf derselben Seite der zyklischen Verbindung.

In diesem Sinne sind etwa zyklische Verbindungen bevorzugt, bei welchen zwei von insgesamt zwei Carboxylat-Gruppen in cis-Konfiguration angeordnet sind, drei von insgesamt drei Carboxylat-

Gruppen in cis-Konfiguration angeordnet sind, drei oder vier von insgesamt vier Carboxylat-Gruppen in cis-Konfiguration angeordnet sind, vier oder fünf von insgesamt fünf Carboxylat-Gruppen in cis-Konfiguration angeordnet sind.

Ebenso ist es bevorzugt, dass mindestens zwei der Carboxylat-Gruppen, die sich auf derselben Seite der zyklischen Verbindung befinden, unmittelbar benachbart sind, also in ortho-Position angeordnet sind.

Im zuvor genannten Sinne stellen im Sinne der vorliegenden Erfindung folgende zyklische Verbindungen besonders bevorzugt einzusetzende Moleküle dar: 1c, 2c, 3c, 4c-Cyclopentantetracarboxylat, 1c, 2c, 3c, 4t-Cyclopentantetracarboxylat, 1c, 2c, 3t, 4t-Cyclopentantetracarboxylat, 1c, 2t, 3t, 4c-Cyclopentantetracarboxylat, Tetrahydrofuran-2c, 3c, 4c, 5c-tetracarboxylat, Tetrahydrofuran-2c, 3c, 4c, 5t-tetracarboxylat, Tetrahydrofuran-2c, 3c, 4t, 5t-tetracarboxylat, Tetrahydrofuran-2c, 3t, 4t, 5c-tetracarboxylat.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt ist das 1c, 2c, 3c, 4c-Cyclopentantetracarboxylat.

Die zyklische Verbindung, die mindestens zwei Carboxylat-Gruppen umfasst, ist in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,02 bis 5 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,05 bis 2 Gew.-%, enthalten.

Erfindungsgemäße Mittel enthalten weiterhin mindestens eine Phosphat-Verbindung. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(HPO_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Phosphate sind das Pentanatriumtriphosphat, $Na_5P_3O_{10}$ (Natriumtripolyphosphat) sowie das entsprechende Kaliumsalz Pentakaliumtriphosphat, $K_5P_3O_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat). Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzt werden weiterhin die Natriumkaliumtripolyphosphate.

Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), werden in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 45 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, eingesetzt.

Erfindungsgemäße Mitteln können zusätzlich auch weitere Gerüststoffe enthalten. Zu den weiteren Gerüststoffen zählen hierbei insbesondere Carbonate, Phosphate, Citrate, organische Cobuilder und Silikate.

Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Carboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine und organische Cobuilder zu nennen. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form der freien Säure und/oder ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderen pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten als einen ihrer wesentlichen Gerüststoffe Citrat. Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie 2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 7 bis 20 Gew.-% Citrat enthalten, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Die Phoshate werden bevorzugt in Kombination mit Carbonaten und/oder Hydrogencarbonat eingesetzt. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind daher durch eine Gerüststoffkombination aus Phosphat und Carbonat/Hydrogencarbonat gekennzeichnet. Selbstverständlich sind auch Gerüststoffkombinationen aus Phosphat, Citrat und Carbonat/Hydrogencarbonat realisierbar.

Besonders bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass das Geschirrspülmittel neben Phosphat (Hydrogen-)Carbonate und/oder Citrate enthält, wobei der Gewichtsanteil dieser Gerüststoffe, bezogen auf sein Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, bevorzugt 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 75 Gew.-% und

insbesondere 30 bis 70 Gew.-% beträgt. Die Kombination von zwei oder mehr Gerüststoffen aus der oben genannten Gruppe hat sich für die Reinigungs- und Klarspülleistung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel als vorteilhaft erwiesen.

Als Gerüststoffe sind weiterhin polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Der Gehalt der maschinellen Geschirrspülmittel an (homo)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können als Gerüststoff kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot y\ H_2O$, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht.
Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $Na_2O : SiO_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen.

In bevorzugten erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln wird der Gehalt an Silikaten, bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, auf Mengen unterhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-% begrenzt. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind Silikat-frei.

In Ergänzung zu den vorgenannten Gerüststoffen können die erfindungsgemäßen Mittel Alkalimetallhydroxide enthalten. Diese Alkaliträger werden in den Reinigungsmitteln bevorzugt nur in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen unterhalb 10 Gew.-%, bevorzugt unterhalb 6 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels eingesetzt. Alternative maschinelle Geschirrspülmittel sind frei von Alkalimetallhydroxiden.

Erfindungsgemäße Mittel können weiterhin Phosphonat(e) als Gerüststoff enthalten. Erfindungsgemäß einsetzbare Phosphonate sind vorzugsweise ausgewählt aus Aminotrimethylenphosphonsäure (ATMP); Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (EDTMP);

Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP); 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP); 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC); Hexamethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (HDTMP) und Nitrilotri(methylenphosphonsäure) (NTMP), wobei mit besonderem Vorzug 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP) eingesetzt werden. Phosphonat(e) werden in erfindungsgemäßen Mitteln jedoch vorzugsweise nur in geringen Mengen, bevorzugt in Mengen unterhalb 10 Gew.-%, insbesondere unterhalb 5 Gew.-%, vor allem unterhalb 2 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen unterhalb 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels, eingesetzt. Ganz besonders bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind frei von Phosphonaten.

Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform als weiteren Bestandteil mindestens ein Zinksalz. Bei dem Zinksalz kann es sich hierbei um ein anorganisches oder organisches Zinksalz handeln. Das erfindungsgemäß einzusetzende Zinksalz hat vorzugsweise in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/l, vorzugsweise oberhalb 500 mg/l, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/l und insbesondere oberhalb 5 g/l (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Das anorganische Zinksalz ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinkbromid, Zinkchlorid, Zinkiodid, Zinknitrat und Zinksulfat. Das organische Zinksalz ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinksalzen monomerer oder polymerer organischer Säuren, insbesondere aus der Gruppe Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, Zinkbenzoat, Zinkformiat, Zinklactat, Zinkgluconat, Zinkricinoleat, Zinkabietat, Zinkvalerat und Zink-p-toluolsulfonat. In einer erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Zinksalz Zinkacetat eingesetzt.

Das Zinksalz ist in erfindungsgemäßen Geschirrspülmitteln vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,05 bis 2 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-%, enthalten.

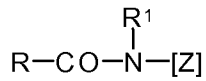
In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel mindestens ein nichtionisches Tensid. Als nichtionische Tenside können alle dem Fachmann bekannten nichtionischen Tenside eingesetzt werden. Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$, in der R einem primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen entspricht und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden,

sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

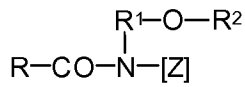
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel,



in der R für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel



,

in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^1 für einen linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^2 für einen linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_{1-4}-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Als bevorzugte Tenside werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen, nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 Mol EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14}-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{9-11}-Alkohol mit 7 EO, C_{13-15}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14}-Alkohol mit 3 EO und C_{12-18}-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt einer ganzen oder einer gebrochenen Zahl entsprechen können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Mit besonderem Vorzug werden daher ethoxylierte Niotenside, die aus C_{6-20}-Monohydroxyalkanolen oder C_{6-20}-Alkylphenolen oder C_{16-20}-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurden, eingesetzt. Ein besonders bevorzugtes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C_{16-20}-Alkohol), vorzugsweise einem C_{18}-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten „narrow range ethoxylates“ besonders bevorzugt.

Mit besonderem Vorzug werden weiterhin Tenside eingesetzt, welche ein oder mehrere Talgfettalkohole mit 20 bis 30 EO in Kombination mit einem Silikonentschäumer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind nichtionische Tenside, die einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweisen. Nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, ist/sind besonders bevorzugt.

Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden Niotenside eingesetzt, die bei Raumtemperatur hochviskos sind, so ist bevorzugt, dass diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pa·s, vorzugsweise oberhalb von 35 Pa·s und insbesondere oberhalb 40 Pa·s aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

Niotenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole, besonders bevorzugt aus der Gruppe der gemischt alkoxylierten Alkohole und insbesondere aus der Gruppe der EO-AO-EO-Niotenside, werden ebenfalls mit besonderem Vorzug eingesetzt.

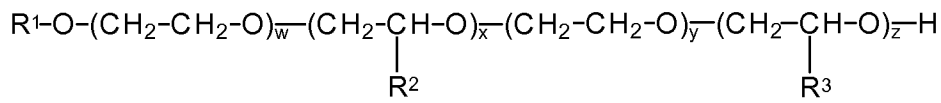
Das bei Raumtemperatur feste Niotensid besitzt vorzugsweise Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymereinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte Mittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen.

Bevorzugt einzusetzende Tenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen ((PO/EO/PO)-Tenside). Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan, enthält.

Als besonders bevorzugte Niotenside haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung schwachschäumende Niotenside erwiesen, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxideinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- bzw. AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor

ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind nichionisches Tenside der allgemeinen Formel



bevorzugt, in der R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24}-Alkyl- oder –Alkenylrest steht; jede Gruppe R^2 bzw. R^3 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $CH(CH_3)_2$ und die Indizes w, x, y, z unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

Die bevorzugten Niotenside der vorstehenden Formel lassen sich durch bekannte Methoden aus den entsprechenden Alkoholen R^1-OH und Ethylen- bzw. Alkylenoxid herstellen. Der Rest R^1 in der vorstehenden Formel kann je nach Herkunft des Alkohols variieren. Werden native Quellen genutzt, weist der Rest R^1 eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen auf und ist in der Regel unverzweigt, wobei die linearen Reste aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, bevorzugt sind. Aus synthetischen Quellen zugängliche Alkohole sind beispielsweise die Guerbetalkohole oder in 2-Stellung methylverzweigte bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Unabhängig von der Art des zur Herstellung der in den Mitteln enthaltenen Niotenside eingesetzten Alkohols sind Niotenside bevorzugt, bei denen R^1 in der vorstehenden Formel für einen Alkylrest mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 20, besonders bevorzugt 9 bis 15 und insbesondere 9 bis 11 Kohlenstoffatomen steht.

Als Alkylenoxideinheit, die alternierend zur Ethylenoxideinheit in den bevorzugten Niotensiden enthalten ist, kommt neben Propylenoxid insbesondere Butylenoxid in Betracht. Aber auch weitere Alkylenoxide, bei denen R^2 bzw. R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-CH_2CH_2-CH_3$ bzw. $CH(CH_3)_2$ sind geeignet. Bevorzugt werden Niotenside der vorstehenden Formel eingesetzt, bei denen R^2 bzw. R^3 für einen Rest $–CH_3$, w und x unabhängig voneinander für Werte von 3 oder 4 und y und z unabhängig voneinander für Werte von 1 oder 2 stehen.

Zusammenfassend sind insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C_{9-15}-Alkylrest mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von1 bis 4 Propylenoxideinheiten aufweisen. Diese Tenside weisen in wässriger Lösung die erforderliche niedrige Viskosität auf und sind erfindungsgemäß mit besonderem Vorzug einsetzbar.

Tenside der allgemeinen Formel

$$R^1\text{-}CH(OH)CH_2O\text{-}(AO)_w\text{-}(A'O)_x\text{-}(A''O)_y\text{-}(A'''O)_z\text{-}R^2$$, in der

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{2-40}-Alkyl- oder –Alkenylrest steht; A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe $-CH_2CH_2$, $-CH_2CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)$ steht; und w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 90 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können, sind erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

Ganz besonders bevorzugt sind hierbei nichtionische Tenside der allgemeinen Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22, insbesondere 6 bis 18, Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26, insbesondere 4 bis 20, Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x und z für Werte zwischen 0 und 40 und y für einen Wert von mindestens 15, vorzugsweise von 15 bis 120, besonders bevorzugt von 20 bis 80, steht.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das maschinelle Geschirrspülmittel, bezogen auf sein Gesamtgewicht, nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$ in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere von 1,0 bis 6 Gew.-%.

Bevorzugt sind insbesondere solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside gemäß der Formel $R^1O\ [CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22, insbesondere 6 bis 16, Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26, insbesondere 4 bis 20, Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und y für einen Wert zwischen 15 und 120 vorzugsweise 20 bis 100, insbesondere 20 bis 80 steht. Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise Hydroxymischether der allgemeinen Formel C_{6-22}-$CH(OH)CH_2O$-$(EO)_{20-120}$-C_{2-26} , zum Beispiel die C_{8-12} Fettalkohol-$(EO)_{22}$-2-hydroxydecylether und die C_{4-22} Fettalkohol-$(EO)_{40-80}$-2-hydroxyalkylether.

Erfindungsgemäße maschinelles Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass als schwachschäumendes nichtionisches Tensid ein Tensid der allgemeinen Formel $R^1CH(OH)CH_2O$-$(CH_2CH_2O)_{20-120}$- R^2 eingesetzt wird, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20, insbesondere 4 bis 16, Kohlenstoffatomen stehen, sind besonders bevorzugt.

Bevorzugt sind weiterhin Tenside der Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22

Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 4, vorzugsweise 0,5 bis 1,5, und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

Erfindungsgemäß sind weiterhin auch Tenside der allgemeinen Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$ bevorzugt, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für einen Wert zwischen 1 und 40 und y für einen Wert zwischen 15 und 40 steht, wobei die Alkyleneinheiten $[CH_2CH(CH_3)O]$ und $[CH_2CH_2O]$ randomisiert, d.h. in Form einer statistischen, zufälligen Verteilung vorliegen.

Zur Gruppe der bevorzugten endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside zählen auch Niotenside der Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_x[CH_2CH(R^3)O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht, R^3 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus $–CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, vorzugsweise jedoch für $–CH_3$ steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit $R^3 = –CH_3$ und Werten für x von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel

$$R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2 ,$$

in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert $x \geq 2$ ist, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ unterschiedlich sein. R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-CH_3$ oder $–CH_2CH_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht

x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- (R^3 = H) oder Propylenoxid- (R^3 = CH_3) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergefügt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

Besonders bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von k = 1 und j = 1 auf, so dass sich die vorstehende Formel zu

$R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$

vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1, R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

Weitere bevorzugt eingesetzte nichtionische Tenside sind nichtionische Tenside der allgemeinen Formel $R^1O(AlkO)_xM(OAlk)_yOR^2$, wobei
R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls hydroxylierten Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen;
Alk für einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht;
x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 70 stehen; und
M für einen Alkylrest aus der Gruppe CH_2, CHR^3, CR^3R^4, CH_2CHR^3 und CHR^3CHR^4 steht, wobei
R^3 und R^4 unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen.

Bevorzugt sind hierbei nichtionische Tenside der allgemeinen Formel
R^1-$CH(OH)CH_2$-$O(CH_2CH_2O)_xCH_2CHR(OCH_2CH_2)_yO$-$CH_2CH(OH)$-$R^2$, wobei

- R, R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen;
- x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen

Bevorzugt sind hierbei insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel R^1-$CH(OH)CH_2$-$O(CH_2CH_2O)_xCH_2CHR(OCH_2CH_2)_yO$-$CH_2CH(OH)$-$R^2$, in denen R für einen linearen, gesättigten Alkylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 10 bis 14 Kohlenstoffatomen steht und n und m unabhängig voneinander Werte von 20 bis 30 aufweisen. Entsprechende Verbindungen können beispielsweise durch Umsetzung von Alkyldiolen HO-CHR-CH_2-OH mit Ethylenoxid

erhalten werden, wobei im Anschluss eine Umsetzung mit einem Alkylepoxid zum Verschluss der freien OH-Funktionen unter Ausbildung eines Dihydroxyethers erfolgt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das nichtionische Tensid ausgewählt aus nichtionischen Tensiden der allgemeinen Formel
R^1-$O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO$-$R^2$, in der

- R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen;
- R^3 und R4 unabhängig voneinander für H oder für einen Alkylrest oder Alkenylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und
- x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 40 stehen.

Bevorzugt sind hierbei insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel R^1-$O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO$-$R^2$, in der R^3 und R^4 für H stehen und die Indices x und y unabhängig voneinander Werte von 1 bis 40, vorzugsweise von 1 bis 15 annehmen.

Besonders bevorzugt sind insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel R^1-$O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO$-$R^2$, in der die Reste R^1 und R^2 unabhängig voneinander gesättigte Alkylreste mit 4 bis 14 Kohlenstoffatome darstellen und die Indices x und y unabhängig voneinander Werte von 1 bis 15 und insbesondere von 1 bis 12 annehmen.

Weiterhin bevorzugt sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel R^1-$O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO$-$R^2$, in der einer der Reste R^1 und R^2 verzweigt ist.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel R^1-$O(CH_2CH_2O)_xCR^3R^4(OCH_2CH_2)_yO$-$R^2$, in der die Indices x und y unabhängig voneinander Werte von 8 bis 12 annehmen.

Die angegebenen C-Kettenlängen sowie Ethoxylierungsgrade bzw. Alkoxylierungsgrade der vorgenannten Niotenside stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Aufgrund der Herstellverfahren bestehen Handelsprodukte der genannten Formeln zumeist nicht aus einem individuellen Vertreter, sondern aus Gemischen, wodurch sich sowohl für die C-Kettenlängen als auch für die Ethoxylierungsgrade bzw. Alkoxylierungsgrade Mittelwerte und daraus folgend gebrochene Zahlen ergeben können.

Selbstverständlich können die vorgenannten nichtionischen Tenside nicht nur als Einzelsubstanzen, sondern auch als Tensidgemische aus zwei, drei, vier oder mehr Tensiden eingesetzt werden. Als Tensidgemische werden dabei nicht Mischungen nichtionischer Tenside bezeichnet, die in ihrer Gesamtheit unter eine der oben genannten allgemeinen Formeln fallen, sondern vielmehr solche Mischungen, die zwei, drei, vier oder mehr nichtionische Tenside

enthalten, die durch unterschiedliche der vorgenannten allgemeinen Formeln beschrieben werden können.

Insbesondere bevorzugt sind solche nichtionische Tenside, die einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweisen. Nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, ist/sind besonders bevorzugt.

Der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensids am Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 2,5 bis 10 Gew.-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt das Gew.-%-Verhältnis von anionischem Tensid mit mindestens einer Sulfat- oder Sulfonat-Gruppe zu nichtionischem Tensid von 3:1 bis 1:3, insbesondere von 2:1 bis 1:2, besonders bevorzugt von 1,5:1 bis 1:1,5.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein maschinelles Geschirrspülverfahren unter Einsatz der zuvor genannten festen Geschirrspülmittel, insbesondere in Gestalt eines zuvor genannten Formkörpers, insbesondere zur Entfernung, vor allem verbesserten Entfernung, von fetthaltigen Anschmutzungen, vor allem zur Entfernung von Anschmutzungen durch Eigelb.

Das Geschirrspülverfahren wird vorzugsweise bei einer Flottentemperatur unterhalb 60°C, vorzugsweise unterhalb 50°C durchgeführt. In einer bevorzugten Ausführungsform dauert das Geschirrspülverfahren maximal 90 Minuten, insbesondere maximal 75 Minuten, besonders bevorzugt maximal 60 Minuten. In besonderen Ausführungsformen dauert das Geschirrspülverfahren maximal 50, 40 oder 30 Minuten.

Die vorliegende Anmeldung hat maschinelle Geschirrspülmittel zum Gegenstand. Als maschinelle Geschirrspülmittel werden nach Maßgabe dieser Anmeldung Zusammensetzungen bezeichnet, die zur Reinigung verschmutzten Geschirrs in einem maschinellen Geschirrspülverfahren eingesetzt werden können. Damit unterscheiden sich die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel beispielsweise von den maschinellen Klarspülmitteln, die stets in Kombination mit maschinellen Geschirrspülmitteln eingesetzt werden und keine eigene Reinigungswirkung entfalten.

Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel liegen vorzugsweise in Form eines Formkörpers, insbesondere eines Kompaktats, vor allem einer Tablette, vor. Sie können jedoch auch in Kombination mit anderen Angebotsformen, insbesondere in Kombination mit festen Angebotsformen wie Pulver, Granulaten oder Extrudaten oder in Kombination mit flüssigen Angebotsformen auf Basis von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln vorliegen.

Bei dem Formkörper kann es sich beispielsweise auch um ein Granulat handeln, das in einem Beutel oder einer Gießform enthalten ist.

Erfindungsgemäße Mittel können als einphasige oder mehrphasige Produkte konfektioniert werden. Bevorzugt sind insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel mit einer, zwei, drei oder vier Phasen. Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form einer vorgefertigten Dosiereinheit mit zwei oder mehr Phasen vorliegen, sind besonders bevorzugt. Besonders bevorzugt sind insbesondere zwei- oder mehrphasige Tabletten, beispielsweise Zweischichttabletten, insbesondere Zweischichttabletten mit Mulde und einem in der Mulde befindlichen Formkörper.

Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel werden vorzugsweise zu Dosiereinheiten vorkonfektioniert. Diese Dosiereinheiten umfassen vorzugsweise die für einen Reinigungsgang notwendige Menge an wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen. Bevorzugte Dosiereinheiten weisen ein Gewicht zwischen 12 und 30 g, bevorzugt zwischen 14 und 26 g und insbesondere zwischen 15 und 22 g auf.

Das Volumen der vorgenannten Dosiereinheiten sowie deren Raumform sind mit besonderem Vorzug so gewählt, dass eine Dosierbarkeit der vorkonfektionierten Einheiten über die Dosierkammer einer Geschirrspülmaschine gewährleistet ist. Das Volumen der Dosiereinheit beträgt daher bevorzugt zwischen 10 und 35 ml, vorzugsweise zwischen 12 und 30 ml und insbesondere zwischen 15 und 25 ml.

Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel, insbesondere die vorgefertigten Dosiereinheiten weisen in einer bevorzugten Ausführungsform eine wasserlösliche Umhüllung auf.

Erfindungsgemäße Formkörper enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform Polyvinylpyrrolidon-Partikel. Diese Partikel erleichtern unter anderem den Zerfall der Formkörper und dienen insofern als Desintegrationshilfsmittel bzw. Tablettensprengmittel. Es hat sich erfindungsgemäß als besonders vorteilhaft herausgestellt, Polyvinylpyrrolidon-Partikel mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 150 µm, insbesondere mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 110 bis 130 µm, einzusetzen.

Unter dem Begriff “mittlerer Teilchendurchmesser“ bzw. „mittlerer Durchmesser“ ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung der volumenmittlere D_{50} Teilchendurchmesser zu verstehen, der nach üblichen Verfahren bestimmt werden kann. Der volumenmittlere D_{50} Teilchendurchmesser ist derjenige Punkt in der Teilchengrößenverteilung, bei dem 50 Vol.-% der Teilchen einen kleineren und 50 Vol.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser aufweisen. Die mittleren Teilchendurchmesser können insbesondere mit Hilfe dynamischer Lichtstreuung bestimmt werden,

die üblicherweise an verdünnten Suspensionen, die z.B. 0,01 bis 1 Gew.-% Partikel enthalten, durchgeführt werden.

Besonders bevorzugt weisen die PVP-Partikel nicht nur einen mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 150 µm, insbesondere von 110 bis 130 µm, auf, sondern darüber hinaus liegt die Teilchengröße der eingesetzten Partikel vorzugsweise vollständig in den angegebenen Intervallen. Dies wird dadurch sichergestellt, dass Korngrößenfraktionen mit den angegebenen Teilchengrößen, die durch ein Siebverfahren erhalten wurden, eingesetzt werden.

Die PVP-Partikel sind in erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,2 bis 3 Gew.-%, vor allem in einer Menge von 0,3 bis 1,8 Gew.-%, enthalten.

Die Wirkung von Sprengmitteln besteht in der Regel darin, dass sie bei Wasserzutritt ihr Volumen vergrößern, wobei sich einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits aber auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen lässt. Zusätzlich oder alternativ zu den PVP-Partikeln können auch weitere Sprengmittel in erfindungsgemäßen Formkörpern enthalten sein, beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme oder Carbonat in Kombination mit anderen organischen Säuren, synthetische Polymere oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate sowie Alginate oder Casein-Derivate. Weiterhin können als weitere Sprengmittel auch gasentwickelnde Brausesysteme eingesetzt werden. Bevorzugte Brausesysteme bestehen aus mindestens zwei Bestandteilen, die miteinander unter Gasbildung reagieren, beispielsweise aus Alkalimetallcarbonat und/oder -hydrogencarbonat sowie einem Acidifizierungsmittel, das geeignet ist, aus den Alkalimetallsalzen in wässriger Lösung Kohlendioxid freizusetzen. Ein Acidifizierungsmittel, das aus den Alkalisalzen in wässriger Lösung Kohlendioxid freisetzt, ist beispielsweise die Citronensäure.

Die weiteren Desintegrationshilfsmittel werden, sofern verwendet, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des desintegrationshilfsmittelhaltigen Mittels, eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der erfindungsgemäße Formkörper außer den PVP-Partikeln keine weitere Desintegrationshilfsmittel.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper, insbesondere der Reinigungsmitteltabletten, erfolgt bevorzugt in dem Fachmann bekannter Weise durch Verpressung partikulärer Ausgangssubstanzen. Zur Herstellung der Tabletten wird das Vorgemisch in einer so genannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im

Folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen. Die Tablettierung erfolgt dabei vorzugsweise auf so genannten Rundläuferpressen.

Bei der Tablettierung mit Rundläuferpressen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Tablettierung mit möglichst geringen Gewichtschwankungen der Tablette durchzuführen. Auf diese Weise lassen sich auch die Härteschwankungen der Tablette reduzieren. Die Minimierung von Gewichtschwankungen kann auf folgende Weise erzielt werden:

- Verwendung von Kunststoffeinlagen mit geringen Dickentoleranzen
- Geringe Umdrehungszahl des Rotors
- Große Füllschuhe
- Abstimmung des Füllschuhflügeldrehzahl auf die Drehzahl des Rotors
- Füllschuh mit konstanter Pulverhöhe
- Entkopplung von Füllschuh und Pulvervorlage

Die zur Tablettierung vorgesehen Inhaltsstoffe können in Form eines gemeinsamen teilchenförmigen Vorgemisches zeitgleich oder in Form einzelner, separater Pulver oder Granulate zeitlich versetzt oder zeitgleich in die Matrize eingefüllt werden, wobei die Dosierung eines vorgefertigten teilchenförmigen Vorgemisches bevorzugt ist.

Erfindungsgemäß wurde überraschenderweise festgestellt, dass sich erfindungsgemäß zur Herstellung der Formkörper eingesetzte Granulate besonders gut verpressen lassen. So können vorzugsweise unter Anwendung einer Presskraft von 40 bis 65 kN, besonders bevorzugt von 48 bis 60 kN, Kompaktate mit einer Härte im Bereich von 150 bis 250 N, insbesondere im Bereich von 200 bis 230 N erhalten werden, die darüber hinaus ein besonders gutes Rieselverhalten aufweisen. Die Granulate lassen sich somit vorzugsweise mit relativ geringer Presskraft zu Kompaktaten mit relativ hoher Härte verpressen, die darüber hinaus vorzugsweise ein sehr gutes Rieselverhalten aufweisen. Entsprechend ist es umgekehrt von Vorteil, dass zur Herstellung von Kompaktaten geringerer Härte vorzugsweise eine geringere Presskraft aufgewandt werden muss, als zur Herstellung üblicher Kompaktate.

Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten als weiteren Bestandteil in einer bevorzugten Ausführungsform mindestens ein anionisches Polymer. Bevorzugte anionische Polymere sind hierbei die copolymeren Polycarboxylate und die copolymeren Polysulfonate.

Der Gewichtsanteil des anionischen Polymers am Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 18 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1,0 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 14 Gew.-%.

Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das copolymere anionische Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe der hydrophob modifizierten Polycarboxylate und Polysulfonate ist ein besonders bevorzugter Gegenstand, da durch die hydrophobe Modifizierung der anionischen Copolymere eine Verbesserung der Klarspül- und Trocknungseigenschaften dieser Mittel bei gleichzeitig geringer Belagsbildung erreicht werden kann.

Die Copolymere können zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen.

Bevorzugte copolymere Polysulfonate enthalten neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren.

Als ungesättigte Carbonsäure(n) wird/werden mit besonderem Vorzug ungesättigte Carbonsäuren der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für –H, $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettigter oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α-Chloroacrylsäure, α-Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α-Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Einsetzbar sind selbstverständlich auch die ungesättigten Dicarbonsäuren.

Als copolymere Polycarboxylate werden erfindungsgemäß besonders bevorzugt Copolymere der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure eingesetzt. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel

$R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$

bevorzugt, in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für -H, $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder

verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH_2, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für -COOH oder -$COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettigter oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $–(CH_2)_n$- mit n = 0 bis 4, -COO-$(CH_2)_k$- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-$C(CH_3)_2$-, -C(O)-NH-$C(CH_3)_2$-CH_2- und -C(O)-NH-$CH(CH_3)$-CH_2-.

Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln

$H_2C=CH-X-SO_3H$

$H_2C=C(CH_3)-X-SO_3H$

$HO_3S-X-(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$,

in denen R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH_3, -CH_2CH_3,-$CH_2CH_2CH_3$ und -$CH(CH_3)_2$ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -$(CH_2)_n$- mit n = 0 bis 4, -COO-$(CH_2)_k$- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-$C(CH_3)_2$-, -C(O)-NH-$C(CH_3)_2$-CH_2- und -C(O)-NH-$CH(CH_3)$-CH_2-.

Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfo-propylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie Mischungen der genannten Säuren oder deren wasserlösliche Salze.
In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. dass das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

Die Monomerenverteilung der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Copolymere beträgt bei Copolymeren, die nur Carbonsäuregruppen-haltige Monomere und Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt beträgt der Anteil des Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomers 50 bis 90 Gew.-% und der Anteil des Carbonsäuregruppen-haltigen Monomers 10 bis 50 Gew.-%, die Monomere sind hierbei vorzugsweise ausgewählt aus den zuvor genannten.

Die Molmasse der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 $gmol^{-1}$, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 $gmol^{-1}$ und insbesondere von 5000 bis 15.000 $gmol^{-1}$ aufweisen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfassen die Copolymere neben Carboxylgruppen-haltigem Monomer und Sulfonsäuregruppen-haltigem Monomer weiterhin wenigstens ein nichtionisches, vorzugsweise hydrophobes Monomer. Durch den Einsatz dieser hydrophob modifizierten Polymere konnte insbesondere die Klarspülleistung erfindungsgemäßer maschineller Geschirrspülmittel verbessert werden.

Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel als anionisches Copolymer ein Copolymer, umfassend

i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomer(e)
ii) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer(e)
iii) nichtionische Monomer(e)

enthält, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

Als nichtionische Monomere werden vorzugsweise Monomere der allgemeinen Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)-X-R^4$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, $-CH_3$ oder $-C_2H_5$ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $–CH_2-$, -C(O)O- und -C(O)-NH-, und R^4 für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

Besonders bevorzugte nichtionische Monomere sind Buten, Isobuten, Penten, 3-Methylbuten, 2-Methylbuten, Cyclopenten, Hexen, Hexen-1, 2-Methlypenten-1, 3-Methlypenten-1, Cyclohexen, Methylcyclopenten, Cyclohepten, Methylcyclohexen, 2,4,4-Trimethylpenten-1, 2,4,4-Trimethylpenten-2, 2,3-Dimethylhexen-1, 2,4-Diemthylhexen-1, 2,5-Dimethlyhexen-1, 3,5-Dimethylhexen-1, 4,4-Dimehtylhexan-1, Ethylcyclohexyn, 1-Octen, α-Olefine mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Oktadecen und C22-α-Olefin, 2-Styrol, α-Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Propylstryol, 4-Cyclohexylstyrol, 4-Dodecylstyrol, 2-Ethyl-4-Benzylstyrol, 1-Vinylnaphthalin, 2,Vinylnaphthalin, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurepropylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäurepentylester, Acrylsäurehexylester, Methacrylsäuremethylester, N-(Methyl)acrylamid, Acrylsäure-2-Ethylhexylester, Methacrylsäure-2-Ethylhexylester, N-(2-Ethylhexyl)acrylamid, Acrylsäureoctylester, Methacrylsäureoctylester, N-(Octyl)acrylamid, Acrylsäurelaurylester, Methacrylsäurelaurylester, N-(Lauryl)acrylamid, Acrylsäurestearylester, Methacrylsäurestearylester, N-(Stearyl)acrylamid,

Acrylsäurebehenylester, Methacrylsäurebehenylester und N-(Behenyl)acrylamid oder deren Mischungen.

Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel enthalten zur Gewährleistung ihrer Reinigungswirkung weiterhin vorzugsweise Enzym(e).

Als weiteren Bestandteil enthalten erfindungsgemäße Geschirrspülmittel vorzugsweise Enzym(e). Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg sowie deren weiterentwickelte Formen, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus Bacillus lentus, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7.

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die α-Amylasen aus Bacillus licheniformis, aus B. amyloliquefaciens, aus B. stearothermophilus, aus Aspergillus niger und A. oryzae sowie die für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Desweiteren sind für diesen Zweck die α-Amylase aus Bacillus sp. A 7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus B. agaradherens (DSM 9948) hervorzuheben.

Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen in situ Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus Humicola lanuginosa (Thermomyces lanuginosus) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L.

Weiterhin können Enzyme eingesetzt werden, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefaßt werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulanasen und β-Glucanasen.

Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäß Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschmutzungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren).

Ein Protein und/oder Enzym kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Wasch- oder Reinigungsmittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; die Bereitstellung derartiger Mittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

Wasch- oder reinigungsaktive Proteasen und Amylasen werden in der Regel nicht in Form des reinen Proteins sondern vielmehr in Form stabilisierter, lager- und transportfähiger Zubereitungen bereitgestellt. Zu diesen vorkonfektionierten Zubereitungen zählen beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren oder weiteren Hilfsmitteln versetzt.

Alternativ können die Enzyme sowohl für die feste als auch für die flüssige Darreichungsform verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

Wie aus der vorherigen Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzym-Zubereitungen. Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Protease- und Amylase-Zubereitungen enthalten zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,8 und 10 Gew.-% des Enzymproteins.

Bevorzugt werden insbesondere solche maschinellen Geschirrspülmittel, die, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-% Enzym-Zubereitungen enthalten.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten

a) 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 7 Gew.-%, CP-TCA;
b) 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 28 Gew.-%, insbesondere von 8 bis 24 Gew.-%, (Hydrogen-)Carbonat;
c) 5 bis 60 Gew.-%, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% Phosphat, insbesondere Natriumtripolyphosphat und/oder Kaliumtripolyphosphat.

Weitere besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten

a) 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 7 Gew.-%, CP-TCA;
b) 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 28 Gew.-%, insbesondere von 8 bis 24 Gew.-%, (Hydrogen-)Carbonat;
c) 5 bis 60 Gew.-%, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% Phosphat, insbesondere Natriumtripolyphosphat und/oder Kaliumtripolyphosphat;
d) 0,01 bis 3 Gew.-% Zinksalz, insbesondere wasserlösliches Zinksalz.

Weitere besonders bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel, enthalten

a) 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 7 Gew.-%, CP-TCA;
b) 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 28 Gew.-%, insbesondere von 8 bis 24 Gew.-% (Hydrogen-)Carbonat;
c) 5 bis 60 Gew.-%, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% Phosphat, insbesondere Natriumtripolyphosphat und/oder Kaliumtripolyphosphat;
d) 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 2,5 bis 10 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e) der allgemeinen Formel

$$R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2,$$

in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22, insbesondere 6 bis 18, Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26, insbesondere 4 bis 20, Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x und z für Werte zwischen 0 und 40 und y für einen Wert von 15 bis 120, insbesondere von 20 bis 80, steht;

e) gegebenenfalls 1 bis 15 Gew.-% eines copolymeren anionischen Polymers umfassend Carbonsäuregruppen-haltige Monomer(e) und Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer(e).

Neben den zuvor beschriebenen Inhaltsstoffen können die erfindungsgemäßen Mittel weitere wasch- oder reinigungsaktive Substanzen, vorzugsweise aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Bleichkatalysatoren, der Glaskorrosionsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren, Duftstoffe und Parfümträger enthalten. Diese bevorzugten Inhaltsstoffe werden in der Folge näher beschrieben.

Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können als weiteren Bestandteil ein Bleichmittel enthalten, wobei Sauerstoffbleichmittel bevorzugt werden. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumpercarbonat, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure.
Weiterhin können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden.

Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Sauerstoffbleichmittel, vorzugsweise Natriumpercarbonat, besonders bevorzugt ein beschichtetes Natriumpercarbonat enthalten. Der Gewichtsanteil des Bleichmittels, bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels, beträgt in bevorzugten Ausführungsformen zwischen 2 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 4 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 6 und 15 Gew.-%.

Als Bleichaktivatoren können die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel Bleichaktivatoren enthalten. Diese Verbindungen ergeben unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten Kohlenstoffatomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt werden mehrfach acylierte Alkylendiamine, wobei sich Tetraacetylethylendiamin (TAED) als besonders geeignet erwiesen hat.

Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Bleichaktivator einen Bleichaktivator aus der Gruppe der acetylierten Amine, vorzugsweise um Tetraacetylendiamin (TAED) handelt, werden erfindungsgemäß bevorzugt. Diese Bleichaktivatoren, insbesondere

TAED, werden vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, besonders 0,5 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 1,0 bis 6 Gew.-%, eingesetzt.

Zusätzlich oder alternativ zu den konventionellen Bleichaktivatoren enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel vorzugsweise mindestens einen Bleichkatalysator. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Mit besonderem Vorzug werden Komplexe des Mangans in der Oxidationsstufe II, III, IV oder IV eingesetzt, die vorzugsweise einen oder mehrere makrocyclische(n) Ligand(en) mit den Donorfunktionen N, NR, PR, O und/oder S enthalten. Vorzugsweise werden Liganden eingesetzt, die Stickstoff-Donorfunktionen aufweisen. Dabei ist es besonders bevorzugt, Bleichkatalysator(en) in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzen, welche als makromolekularen Liganden 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN), 1,4,7-Triazacyclononan (TACN), 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan (Me-TACD), 2-Methyl-1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN) und/oder 2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/TACN) enthalten. Geeignete Mangankomplexe sind beispielsweise $[Mn^{III}_2(\mu\text{-}O)_1(\mu\text{-}OAc)_2(TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}OAc)_1(TACN)_2](BPh_4)_2$, $[Mn^{IV}_4(\mu\text{-}O)_6(TACN)_4](ClO_4)_4$, $[Mn^{III}_2(\mu\text{-}O)_1(\mu\text{-}OAc)_2(Me\text{-}TACN)_2](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_1(\mu\text{-}OAc)_2(Me\text{-}TACN)_2](ClO_4)_3$, $[Mn^{IV}_2(\mu\text{-}O)_3(Me\text{-}TACN)_2](PF_6)_2$ und $[Mn^{IV}_2(\mu\text{-}O)_3(Me/Me\text{-}TACN)_2](PF_6)_2$ (OAc = $OC(O)CH_3$).

Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin einen Bleichkatalysator ausgewählt aus der Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe, vorzugsweise aus der Gruppe der Komplexe des Mangans mit 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me_3-TACN) oder 1,2, 4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me_4-TACN) enthalten, werden erfindungsgemäß bevorzugt, da durch die vorgenannten Bleichkatalysatoren insbesondere das Reinigungsergebnis signifikant verbessert werden kann.

Die vorgenannten bleichverstärkenden Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn und Co werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der bleichkatalysatorhaltigen Mittel, eingesetzt. In speziellen Fällen kann jedoch auch mehr Bleichkatalysator eingesetzt werden.

Die zuvor beschriebenen Wirkstoffkombinationen eignen sich insbesondere zur Reinigung von Geschirr in maschinellen Geschirrspülverfahren. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden

Anmeldung ist daher ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine unter Einsatz eines erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels, wobei das Geschirrspülmittel vorzugsweise während des Durchlaufens eines Geschirrspülprogramms, vor Beginn des Hauptspülgangs oder im Verlaufe des Hauptspülgangs in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine eindosiert wird. Die Eindosierung bzw. der Eintrag des erfindungsgemäßen Mittels in den Innenraum der Geschirrspülmaschine kann manuell erfolgen, vorzugsweise wird das Mittel jedoch mittels der Dosierkammer der Geschirrspülmaschine in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert. Im Verlauf des Reinigungsverfahrens wird vorzugsweise kein zusätzlicher Wasserenthärter und kein zusätzlicher Klarspüler in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert.

Ein Kit für eine Geschirrspülmaschine, umfassend
a) ein erfindungsgemäßes maschinelles Geschirrspülmittel;
b) eine Anleitung, die den Verbraucher darauf hinweist, das maschinelle Geschirrspülmittel ohne Zusatz eines Klarspülers und/oder eines Enthärtersalzes zu verwenden ist, ist ein weiterer Gegenstand dieser Anmeldung.

Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel zeigen ihre vorteilhaften Reinigungseigenschaften insbesondere auch in Niedrigtemperatur-Reinigungsverfahren sowie bei kurz andauernden Reinigungsverfahren. Bevorzugte Geschirrspülverfahren unter Einsatz erfindungsgemäßer Mittel sind daher dadurch gekennzeichnet, dass die Geschirrspülverfahren bei einer Flottentemperatur unterhalb 60°C, vorzugsweise unterhalb 50°C durchgeführt werden und/oder eine Zeitdauer von weniger als 90 Minuten, vorzugsweise weniger als 60 Minuten, insbesondere weniger als 45 Minuten aufweisen.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1: Belagsinhibierung

Es wurde die Belagsinhibierung eines phosphathaltigen Geschirrspülmittels, dem Cylopentan-Tetracarboxylat in unterschiedlichen Mengen (0,05; 0,1 bzw. 0,5 Gramm pro Spülzyklus) zugegeben wurde, getestet. Zum Vergleich wurde die Belagsinhibierung des gleichen Geschirrspülmittels ohne Zugabe der zyklischen Verbindung überprüft. Das Geschirrspülmittel wurde in Form einer Tablette eingesetzt. Die zyklische Verbindung wurde in Pulverform hinzugegeben. Die Dosierung des Geschirrspülmittels erfolgte über die Dosiervorrichtung der Geschirrspülmaschine. Das Geschirrspülverfahren wurde in einer Geschirrspülmaschine Miele G1355 SC (Programm: 50°C Leicht Turbo, Wasserhärte 21°dH) durchgeführt.

Es wurden insgesamt 30 Spülzyklen hintereinander durchgeführt und die Belagsinhibierung nach Beendigung des letzten Spülzyklus bestimmt. Die Spülmaschine enthielt folgende Beladung:
3 Willybecher 0,2l, 3 Whiskybecher, 3 schwarze Frühstücks-Teller, 3 Glasteller schwarz, 3 blaue Mepal Melaminteller, 3 blaue PP- Teller, 3 blaue SAN- Dessert-Teller, 3 Edelstahlmesser von WMF, 3 Edelstahlmesser von BSF, 2 glänzende Kaffeehaustabletts, 2 Edelstahl Butterdosen.

Vor Beginn des Spülzyklus wurden jeweils 50 Gramm Standardschmutz zugegeben. Die Auswertung erfolgte visuell in einem schwarzen Kasten auf einer Skala von 1 bis 10 (je höher der Wert, desto besser die Belagsinhibierung).

Die Belagsinhibierungsergebnisse sind in folgender Tabelle dargestellt:

Produkt	Messer (rostfreier Stahl)	Glasplatte schwarz	Plastik (Melamin)	Stahl (Tablett)
Tablette	5,3	6,7	8,7	5,0
Tablette + 0,05 g/job CP-TCA	5,7	7,3	9,0	8,0
Tablette + 0,1 g/job CP-TCA	6,3	6,4	9,7	8,0
Tablette + 0,5 g/job CP-TCA	5,7	6,8	10,0	8,0

Man erkennt einen deutlichen Effekt des Cyclopentan-Tetracarboxylats (CP-TCA) auf den in der Tabelle dargestellten Geschirrteilen, insbesondere auf Stahl. Auf den restlichen Geschirrteilen ist die Leistung vergleichbar mit der P-haltigen Tablette alleine.
Es wird insbesondere auch deutlich, dass schon eine sehr geringe Einsatzmenge an CP-TCA ausreicht, um einen guten Effekt zu erzielen. Auf einigen Geschirrteilen scheint es sogar so zu sein, dass eine geringere Einsatzmenge ein besseres Ergebnis liefert als eine höhere Einsatzmenge.

Patentansprüche

1. Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine zyklische Verbindung mit mindestens zwei Carboxylat-Gruppen sowie mindestens eine Phosphat-Verbindung enthält.

2. Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die zyklische Verbindung mit mindestens zwei Carboxylat-Gruppen ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan und Cyclohexan, besonders bevorzugt Cyclopentan, umfassend mindestens drei, vorzugsweise vier oder fünf, Carboxylat-Gruppen, und vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, enthalten ist.

3. Geschirrspülmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Phosphat in einer Menge von 5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 45 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, enthalten ist und vorzugsweise ausgewählt ist aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat.

4. Geschirrspülmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es Cyclopentantetracarboxylat in einer Menge von 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 7 Gew.-%, (Hydrogen-)Carbonat in einer Menge von 2 bis 30 Gew.-%, insbesondere 8 bis 24 Gew.-%, sowie Phosphat in einer Menge von 5 bis 60 Gew.-%, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, enthält.

5. Geschirrspülmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 2 Gew.-%, vor allem weniger als 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt kein Phosphonat enthält.

6. Geschirrspülmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich nichtionisches Tensid enthält, wobei das nichtionische Tensid vorzugsweise ausgewählt ist aus nichtionischen Tensiden der allgemeinen Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22, insbesondere 6 bis 18, Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26, insbesondere 4 bis 20, Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x und z für Werte zwischen 0 und 40 und y für einen Wert von 15 bis 120, insbesondere von 20 bis 80, steht;

   sowie aus nichtionischen Tensiden der allgemeinen Formel $R^1O(AlkO)_xM(OAlk)_yOR^2$, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten,

gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls hydroxylierten Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen; Alk für einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 2 bis 4, vorzugsweise 2, Kohlenstoffatomen steht; x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 70 stehen; und

M für einen Alkylrest aus der Gruppe CH_2, CHR^3, CR^3R^4, CH_2CHR^3 und CHR^3CHR^4 steht, wobei R^3 und R^4 unabhängig voneinander für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen;
und das nichtionische Tensid vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 2,5 bis 10 Gew.-%, enthalten ist.

7. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein festes Geschirrspülmittel handelt und vorzugsweise in Gestalt eines Formkörpers, insbesondere eines Kompaktats, vor allem einer Tablette, vorliegt.

8. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es anionisches Polymer in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 18 Gew.-% enthält, wobei das anionische Polymer vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe der Copolymere, umfassend
i) Carbonsäuregruppen-haltige Monomer(e),
ii) Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer(e) und
iii) gegebenenfalls nichtionische Monomer(e).

9. Geschirrspülmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein Bleichmittel und/oder mindestens einen Bleichkatalysator und/oder mindestens einen Bleichaktivator enthält.

10. Maschinelles Geschirrspülverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass ein maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche zum Einsatz kommt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/061354

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C11D3/06 C11D3/20
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 092 348 A (CRUTCHFIELD MARVIN M ET AL) 30 May 1978 (1978-05-30) column 7, line 54 - column 9, line 2 column 10, line 22 - line 25	1-5,9,10
X	US 3 459 670 A (CARTER RICHARD P JR) 5 August 1969 (1969-08-05)	1-3,5,9
Y	examples II,V	6-8
X	GB 1 331 665 A (PROCTER & GAMBLE) 26 September 1973 (1973-09-26) tables I,II	1,3,5
A	EP 0 748 864 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 18 December 1996 (1996-12-18) page 3, line 34 - page 4, line 24	1-10

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 September 2013	30/09/2013

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Richards, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/061354

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 10 2007 019457 A1 (BASF SE [DE]) 30 October 2008 (2008-10-30) claims 1-9	6-8

A	GB 1 330 596 A (BENCKISER GMBH JOH A) 19 September 1973 (1973-09-19) claim 1	1-10

A	US 4 271 032 A (KOLAIAN JACK H ET AL) 2 June 1981 (1981-06-02) claims 1-3	1-10

A,P	DE 10 2011 005696 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 20 September 2012 (2012-09-20) claims 1-10	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/061354

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4092348 A	30-05-1978	NONE	
US 3459670 A	05-08-1969	BE 700636 A	28-12-1967
		DE 1617161 A1	18-02-1971
		GB 1147716 A	02-04-1969
		US 3459670 A	05-08-1969
GB 1331665 A	26-09-1973	CA 925397 A1	01-05-1973
		GB 1331665 A	26-09-1973
EP 0748864 A1	18-12-1996	AR 002441 A1	11-03-1998
		AU 5751096 A	09-01-1997
		BR 9608925 A	19-10-1999
		CA 2224461 A1	27-12-1996
		CO 4700540 A1	29-12-1998
		DE 69524212 D1	10-01-2002
		DE 69524212 T2	25-07-2002
		EP 0748864 A1	18-12-1996
		ES 2168350 T3	16-06-2002
		JP H11507688 A	06-07-1999
		WO 9641856 A2	27-12-1996
DE 102007019457 A1	30-10-2008	CA 2684069 A1	06-11-2008
		CN 101688156 A	31-03-2010
		DE 102007019457 A1	30-10-2008
		EP 2148917 A1	03-02-2010
		JP 2010525127 A	22-07-2010
		KR 20100017375 A	16-02-2010
		US 2010065090 A1	18-03-2010
		WO 2008132131 A1	06-11-2008
GB 1330596 A	19-09-1973	AT 312527 B	10-01-1974
		BE 783398 A1	01-09-1972
		CH 561664 A5	15-05-1975
		DE 2132802 A1	25-01-1973
		ES 402577 A1	01-04-1975
		FR 2143860 A1	09-02-1973
		GB 1330596 A	19-09-1973
		IT 951279 B	30-06-1973
		NL 7209194 A	03-01-1973
		US 3784469 A	08-01-1974
US 4271032 A	02-06-1981	NONE	
DE 102011005696 A1	20-09-2012	DE 102011005696 A1	20-09-2012
		WO 2012123451 A1	20-09-2012

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/061354

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C11D3/06 C11D3/20
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C11D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 092 348 A (CRUTCHFIELD MARVIN M ET AL) 30. Mai 1978 (1978-05-30) Spalte 7, Zeile 54 - Spalte 9, Zeile 2 Spalte 10, Zeile 22 - Zeile 25 -----	1-5,9,10
X Y	US 3 459 670 A (CARTER RICHARD P JR) 5. August 1969 (1969-08-05) Beispiele II,V -----	1-3,5,9 6-8
X	GB 1 331 665 A (PROCTER & GAMBLE) 26. September 1973 (1973-09-26) Tabellen I,II -----	1,3,5
A	EP 0 748 864 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 18. Dezember 1996 (1996-12-18) Seite 3, Zeile 34 - Seite 4, Zeile 24 -----	1-10

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
24. September 2013	30/09/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Richards, Michael

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/061354

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 10 2007 019457 A1 (BASF SE [DE]) 30. Oktober 2008 (2008-10-30) Ansprüche 1-9	6-8
A	GB 1 330 596 A (BENCKISER GMBH JOH A) 19. September 1973 (1973-09-19) Anspruch 1	1-10
A	US 4 271 032 A (KOLAIAN JACK H ET AL) 2. Juni 1981 (1981-06-02) Ansprüche 1-3	1-10
A,P	DE 10 2011 005696 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 20. September 2012 (2012-09-20) Ansprüche 1-10	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/061354

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4092348 A	30-05-1978	KEINE	
US 3459670 A	05-08-1969	BE 700636 A	28-12-1967
		DE 1617161 A1	18-02-1971
		GB 1147716 A	02-04-1969
		US 3459670 A	05-08-1969
GB 1331665 A	26-09-1973	CA 925397 A1	01-05-1973
		GB 1331665 A	26-09-1973
EP 0748864 A1	18-12-1996	AR 002441 A1	11-03-1998
		AU 5751096 A	09-01-1997
		BR 9608925 A	19-10-1999
		CA 2224461 A1	27-12-1996
		CO 4700540 A1	29-12-1998
		DE 69524212 D1	10-01-2002
		DE 69524212 T2	25-07-2002
		EP 0748864 A1	18-12-1996
		ES 2168350 T3	16-06-2002
		JP H11507688 A	06-07-1999
		WO 9641856 A2	27-12-1996
DE 102007019457 A1	30-10-2008	CA 2684069 A1	06-11-2008
		CN 101688156 A	31-03-2010
		DE 102007019457 A1	30-10-2008
		EP 2148917 A1	03-02-2010
		JP 2010525127 A	22-07-2010
		KR 20100017375 A	16-02-2010
		US 2010065090 A1	18-03-2010
		WO 2008132131 A1	06-11-2008
GB 1330596 A	19-09-1973	AT 312527 B	10-01-1974
		BE 783398 A1	01-09-1972
		CH 561664 A5	15-05-1975
		DE 2132802 A1	25-01-1973
		ES 402577 A1	01-04-1975
		FR 2143860 A1	09-02-1973
		GB 1330596 A	19-09-1973
		IT 951279 B	30-06-1973
		NL 7209194 A	03-01-1973
		US 3784469 A	08-01-1974
US 4271032 A	02-06-1981	KEINE	
DE 102011005696 A1	20-09-2012	DE 102011005696 A1	20-09-2012
		WO 2012123451 A1	20-09-2012